

⑨日本国特許庁(JP)

特許出願公開

⑫公開特許公報 (A)

昭54-76602

⑬公開 昭和54年(1979)6月19日

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>

C 10 J 3/46  
C 01 B 2/14  
C 10 G 9/48

識別記号 ⑫日本分類

17 B 4  
14 C 41  
18 C 1

庁内整理番号

6946-4H  
7059-4G  
6794-4H

発明の数 1  
審査請求 有

(全 16 頁)

⑬混合ガスの製造方法

⑭特 願 昭53-62365

⑮出 願 昭53(1978)5月26日

優先権主張 ⑯1977年11月29日⑰米国(US)

⑱855643

⑲発 明 者 ピーター・レオナード・ポール  
アメリカ合衆国06880コネティ  
カット州ウエストン・ケトル・  
クリーク・ロード91

⑲発 明 者 ロッドニイ・マツクガン  
アメリカ合衆国91324カリフォル  
ニア州ノースリッチ・ラブラ  
ドア・ストリート17516

⑳出 願 人 テキサコ・ディベロップメント  
・コーポレーション  
アメリカ合衆国10017ニューヨ  
ーク州ニューヨーク42ストリー  
ト・イースト135

㉑代 理 人 弁理士 山川政樹 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

混合ガスの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 炭素と水素を含む燃料を、自由流無触媒ガス発生器の反応領域内で515～1930セオおよび1～250絶対気圧の条件で、自由炭素を含むガスにより部分酸化させることによつてH<sub>2</sub>とCOを含む混合ガスを製造する方法であつて、ガス発生器からの冷却されていない流出ガスを第1と第2の熱交換領域の中を順次通すことによつてその流出ガス流から顕熱をうばう過程を備え、第2の熱交換領域においてうばわれた顕熱を用いて直前熱交換により水流を蒸気に変え、第1の熱交換領域でうばつた熱を用いて前記蒸気の少くとも一部を過熱蒸気へ変換することを特徴とする混合ガスの製造方法。

(2) 特許請求の範囲の第1項に記載の方法において、前記蒸気を前記第2の領域から前記第1の領域へ送つて、第1領域で過熱させることを特徴と

する方法。

(3) 特許請求の範囲の第2項に記載の方法において、前記第1の領域は外箱と管とより成る熱交換器を備え、前記蒸気の一部はその熱交換器の壁にけられた穴を通つて流出ガス流の中へ連続して入れられることを特徴とする方法。

(4) 特許請求の範囲の第1項に記載の方法において、前記蒸気を第2領域から第3の熱交換領域へ送り、そこで伝熱ガス流との間接的な熱交換によりその蒸気を過熱させ、前記伝熱ガスを前記第1と第3の領域の間で循環させて前記第1領域から第3領域へ顕熱を伝えることを特徴とする方法。

(5) 特許請求の範囲の第4項に記載の方法において、前記第1領域は外箱と管とより成る熱交換器を備え、前記伝熱流体の濡れ面部分を前記熱交換器の壁にけられている穴を通じて流出ガス流の中へ連続的に濡らすことを特徴とする方法。

(6) 特許請求の範囲の第5項に記載の方法において、流出ガスと前記伝熱ガスの前記濡らされた部分との混合ガスを浄化し、浄化によつて得た流出

生成ガス流を、前記第3の熱交換領域から出る伝熱ガスに混合して、得られた混合ガスを前記高圧の流出ガス流よりも高圧の前記伝熱ガスとして第1の熱交換領域へ入れることを特徴とする方法。

(17) 特許請求の範囲の第4項に記載の方法において、前記伝熱流体はH<sub>2</sub>O、ヘリウム、窒素、アルゴン、水素またはH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガスであることを特徴とする方法。

(18) 特許請求の範囲の第4項または第5項に記載の方法において、伝熱流体は前記熱交換の場で浄化と、水性ガス反応と、純化とにより流出生成ガスから得た水素であることを特徴とする方法。

(19) 特許請求の範囲の第4項に記載の方法において、前記伝熱流体はナトリウム、カリウム、水銀または銻であることを特徴とする方法。

(10) 特許請求の範囲の第4項に記載の方法において、前記伝熱流体は前記第1の熱交換領域を蒸気として出、その蒸気は前記第3の熱交換領域で凝結して液体となり、その液状伝熱流体を前記第1の熱交換領域へ再循環させることを特徴とする方法。

とする方法。

(14) 特許請求の範囲の第13項に記載の方法において、前記過熱蒸気はガス発生器へ供給する前記燃料の担体であることを特徴とする方法。

(15) 特許請求の範囲の第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項、第9項、第10項、第11項、第12項、第13項または第14項のいずれかに記載の方法において、過熱蒸気の少くとも一部を、空気分離ユニットへ供給する空気を圧縮するために用いられる添気タービンの作動流体として用い、前記ユニットは前記ガス発生器の中で反応させるための純度が95モル%かそれ以上の酸素を発生することを特徴とする方法。

(16) 特許請求の範囲の第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項、第9項、第10項、第11項、第12項、第13項、第14項または第15項のいずれかに記載の方法において、流出ガス流に含まれている粒子状炭素、灰分、スラグ、スケール、耐火物質、およびそれ

法。

(11) 特許請求の範囲の第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項、第9項または第10項のいずれかに記載の方法において、蒸気流の温度は150〜375℃、圧力は4〜260絶対気圧であり、その蒸気流を400〜600℃および4〜260絶対気圧の過熱蒸気に変えることを特徴とする方法。

(12) 特許請求の範囲の第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項、第9項、第10項または第11項のいずれかに記載の方法において、過熱蒸気の少くとも一部を、機械動力または電気エネルギーを発生するための蒸気タービンへ作動流体として送ることを特徴とする方法。

(13) 特許請求の範囲の第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項、第9項、第10項、第11項または第12項のいずれかに記載の方法において、過熱蒸気の少くとも一部を前記ガス発生器の反応領域へ入れることを特

らの混合物質を、流出ガス流が前記第1の熱交換領域の中に流れ込む前にその流出ガス流から除去することを特徴とする方法。

(17) 特許請求の範囲の第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項、第9項、第10項、第11項、第12項、第13項、第14項、第15項または第16項のいずれかに記載の方法において、燃料をガス発生器の中に入れる前に、約460℃の温度まで、ただしその分解温度以下の温度まで予熱することを特徴とする方法。

(18) 特許請求の範囲の第1項、第2項、第3項、第4項、第5項、第6項、第7項、第8項、第9項、第10項、第11項、第12項、第13項、第14項、第15項、第16項または第17項のいずれかに記載の方法において、浄化され、希望によつては純化されたガス流の少くとも一部をガスタービンの燃焼器の中に入れ、その燃焼器からの燃焼生成ガスを動力発生用の膨張タービンの中に入れることを特徴とする方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は合成ガス、燃料ガスまたは還元ガスを副生物としての過熱蒸気で製造するための部分酸化法に關するものである。

部分酸化法においては、ガス発生器から出る約815～1930℃の流出ガス流は、希望するガス組成のための平衡温度以下に冷却せねばならない。この冷却は、現在では流出ガス流を水で急冷することにより、またはガス冷却器中でガス流を冷却することによつて行われている。この冷却により飽和流が得られる。これら2種類のガス流はよりエントロピーが大幅に増大し、熱効率が低下する。この問題は、部分酸化ガス発生器を出る最高温度の高熱流出ガス流から取出した顕熱で過熱蒸気を製造するようにした本発明により一部解決される。

飽和してはいないが過熱されていない蒸気の製造が米国特許第3528930号に開示されている。

本発明は自由流非触媒ガス発生器の反応領域内で、温度815～1930℃、絶対圧力約1～250

気圧の自由酸素含有率より、炭素と水素を含む燃料を部分酸化することによりH<sub>2</sub>とCOを含む混合ガスを製造する方法であつて、ガス発生器からの未冷却の流出ガス流を第1と第2の熱交換領域内に順次通すことにより、その流出ガス流から顕熱を取出し、第2の熱交換領域において取出した顕熱を用いて直接熱交換により流水を蒸気に変え、第1熱交換領域で取出した顕熱を用いて前記蒸気の少くとも一部を過熱蒸気にするH<sub>2</sub>とCOを含む混合ガスの製造方法を提供するものである。本発明の方法によつて製造された過熱蒸気の少くとも一部を、燃料の分散媒すなわち担体として、あるいは温度モデレータとしてガス発生器内に連続して再循環させることができる。また、過熱蒸気の少くとも一部を蒸気タービンへ連続して送り、機械的な動力や電力の発生に使用することもできる。蒸気温度が高いために蒸気タービンの熱効率は高い。本発明の一実施例によれば、部分酸化ガス発生器からの高温のガス流は第1と第2の熱交換領域を順次通される。第2の熱交換領域すなわ

ちガス冷却器の内部で蒸気流が連続して発生される。それから第1の熱交換領域において、ガス発生器からの高温ガス流との熱交換により、蒸気流は過熱蒸気流が連続して発生される。

本発明の方法の別の実施例は3個所の熱交換領域を含む。第1の熱交換領域では、伝熱流体の連続した流れが、ガス発生器から出てきた高温の流出ガス流の顕熱の一部を吸収する。加熱された熱交換媒体の一部が第3の熱交換領域（過熱器として機能する）へ連続して送られて、連続蒸気流と熱交換される。この蒸気は第2の熱交換領域において、第1の熱交換領域から出てきた流出ガス流と水との間の熱交換によつて発生されていたものである。

過熱蒸気の連続流が過熱器からとり出されて、この方法または外部で使用するために用いられる。有利なことに、過熱蒸気の圧力はガス発生器内の圧力よりも高い。

本発明の別の実施例では、蒸気または伝熱流体の一部が、第1の熱交換部において流出ガス流に

混合される。

この実施例の1つの形態においては、ガス発生器からの高温の流出ガスが、殼と管の熱交換器を備える第1の熱交換領域を直接通されて、その流出ガスの圧力よりも高圧の蒸気の連続流と直接に熱交換し、蒸気を過熱された蒸気の連続流に変えらるとともに、流出ガスの温度を低下させる。蒸気の一部は管の壁に設けられている開口部を通じて流出ガスの中に連続して混合され、それにより管の表面と、第1の熱交換領域の中を通る流出ガス流との間に蒸気の保護層を設ける。

有利なことに、本発明の方法によつて製造された蒸気は流出ガスよりも高圧であるから、それ以上圧縮されるときは蒸気は管の壁に設けられている開口部を通つて流れる。

この実施例の別の形態では、ガス発生器から出る高温の流出ガスは、ガス発生器内部と温度および圧力がほぼ同じである固体分離領域を希望により通つてから、殼と管の熱交換器で構成される第1の熱交換領域を直接通されて伝熱ガスの連続流

と熱交換を行い、前記蒸気流を冷却するとともに前記伝熱ガスを加熱する。この伝熱ガスの一部は熱交換器の管とヘッダーの壁に設けられている開口部を通じて流出ガス流の中に放出され、管およびヘッダーの表面と流出ガス流との間に伝熱ガスの保護用さや、すなわちカーテンを設ける。第1の熱交換領域から出た加熱された伝熱ガスは第3の熱交換領域の中へ入れられて、第2の熱交換領域からの蒸気流と直接熱交換し、それにより伝熱ガスを冷却するとともに過熱された蒸気流を製造する。第1の熱交換領域からの流出ガスと伝熱ガスの放出された部分との混合されたものが浄化されて、生の流出生成ガスを生ずる。浄化された生の流出生成ガスの一部が燐台ガスとして、第3の熱交換領域から出る冷却された伝熱ガスと混合され、その混合ガスは伝熱ガスとして第1の熱交換領域へ入れられる。

以下、図面を参照して本発明を詳細に説明する。

本発明は生の合成ガス、還元ガスまたは燃料ガスを、副生物としての貴重な過熱蒸気とともに製

造する改良した部分酸化浄化法を提供するものである。このガスはH<sub>2</sub>とCOを含み、および一般にH<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、COB、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>、Arおよび粒子状炭素のうちの1種かそれ以上を含む。

合成ガス、還元ガスまたは燃料ガスの連続流出ガス流は別々の自由流閉非触媒部分酸化燃料ガス発生器の耐火材料を張られた反応領域内で製造される。ガス発生器は米国特許第2992906号に開示されているような鋼製の垂直圧力容器でなるべく構成する。

炭素と水素を含有する広範囲な可燃性有機物を、ガス発生器内で、希望により温度低下ガスの存在の下で、自由酸素を含有するガスと反応させて前記流出ガス流を発生させる。

気体状、液体状および固体状の炭化水素、炭素質物質およびそれらの混合物を含む一般に部分酸化ガス発生器で使用できる種々の元素を希望により含むことができ、炭素と水素を主成分として含むどのような燃料も本発明に従って使用できる。実際に、ほほどどのような可燃性ガスをも含む有機

物、化石燃料、またはそのスラリーを使用できる。たとえば、(1)石炭、亜炭、粒子状炭素、石油コークス、濃縮された下水スラッジおよびそれらの混合物のような固体炭素質燃料のポンプで送ることの可能なスラリー、(2)温度モデレータ・ガスまたは気体状炭化水素のいずれかに分散される微細に研かれた固体炭素質燃料のような気体-固体サスペンション、(3)精化された液状炭化水素、または精化された水と炭素粒子を温度モデレータ・ガス中に分散させたような気体-液体-固体分散がある。炭化水素系の燃料には硫黄分が重量比で0~10%多含んでいることがあり、炭分を重量比で0~15%含む。

適当な強込み原料を指すためにこの明細書で用いる液状炭化水素という用語は液化石油ガス、石油抽出物および残さ、ガソリン、ナフサ、ケロシン、原油、アスファルト、軽油、重質油、タール・サンド油、頁岩油、石炭液化油、芳香族炭化水素(ベンゼン、トルエン、キシレンなど)、コールタール、接触分解法から得られる循環軽油、フ

ルフラール抽出によるコーカー軽油およびそれらの混合物のような種々の物質を含む。適当な気体状強込み原料を指示するためにこの明細書で用いる気体状炭化水素燃料にはメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、天然ガス、水性ガス、コークス炉ガス、製油所ガス、アセチレン・タール・ガス、エチレン・オフ・ガス、合成ガスおよびそれらの混合ガスを含む。気体状および液体状原料は混合して同時に使用でき、パラフィン化合物、オレフィン化合物、ナフテン化合物、芳香族化合物を任意の割合で含むことができる。

炭素と水素を含む燃料としても使用できるのは炭水化物、セルロース残渣、アルデヒド、有機酸、アルコール、ケトン、還元された燃料油、炭酸、酸化された有機物を含む化学処理からの副生物、およびそれらの混合物などを含む酸化された炭化水素系の有機物がある。

燃料原料は室温にでき、あるいは315~650°Cの範囲の温度たとえば530°Cまで予熱できるが、なるべくその分解温度以下にする。燃料の予

熱は、プロセスにおいて発生される過熱蒸気または飽和蒸気との非接触熱交換あるいは直接接触によつて行うことができる。燃料は温度モデレータとの蒸気化された混合物または液相で燃焼器の中へ入れることができる。適当な温度モデレータには過熱蒸気、飽和蒸気、不飽和蒸気、水、 $\text{CO}_2$  化合物気体、プロセスの下流で用いられているタービンからの冷却された排蒸気の一部、空気中の窒素、通常の空気分離器からの副生窒素や、それらの混合物が含まれる。

反応領域において温度を適度にする温度モデレータの使用は、一般に強込み原料中の炭素と水素の比と、酸化剤流の酸素含有量とに關係する。ある気体状炭化水素燃料では温度モデレータは不要であるが、液体状の炭化水素燃料には十分な量の純酸素とともに温度モデレータが用いられる。温度モデレータは反応剤流との混合物の中に入れることができる。あるいは、温度モデレータを燃料燃焼器の中の別々の管により、ガス発生器の反応領域の中へ入れることができる。

度で燃焼器へ供給できる。酸化剤中の自由酸素と強込み原料中の炭素との比 ( $\text{C/O}$ 、原子/原子) はなるべく約 0.7 ~ 1.5 にする。

原料流は燃料燃焼器により燃料ガス発生器の反応領域の中へ入れられる。燃料燃焼器としては米国特許第 2 9 2 8 4 6 0 号に開示されている環状燃焼器が適当である。

原料流は自由流ガス発生器の反応領域の中で約 815 ~ 1930°C のオートジニアス温度と、約 1 ~ 250 絶対気圧の圧力で、触媒なしの部分酸化により反応させられる。燃料ガス発生器における反応時間は一般に 1 ~ 10 秒間である。ガス発生器から出る流出ガス中では  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{COS}$  などで構成される。未反応の粒子状炭素 (原料中の炭素を重量を基にして) は液体原料からは一般に 0.2 ~ 2.0 重量% であるが、気体状の炭化水素原料からのものは通常は無視できる。流出ガスの特定の組成は実際の運転条件と原料流とに依存する。合成ガスはほぼ  $\text{H}_2 + \text{CO}$  で構成される。ほとんど、または全ての

プロセスで後で発生する過熱蒸気の 0 ~ 100% を液体の炭化水素燃料の予熱や分散、またはガス発生器の中へ入れることができる。固体状炭化水素燃料の予熱や移動に用いることができる。

ガス発生器の反応領域の中へ入れられる  $\text{H}_2\text{O}$  の全量と燃料の全量との重量比は一般に 0 ~ 5 である。

比較的小量の  $\text{H}_2\text{O}$  が反応領域へ送り込まれると、たとえば燃焼器を通じて送つて燃焼器の先端部を冷却すると、燃料、自由酸素を含有するガス、温度モデレータあるいはそれらの組合せに  $\text{H}_2\text{O}$  を混合させることができる。その場合には、水と燃料の混合比は 0.0 ~ 1.0、できれば 0.0 ~ 0.2 にすると都合が良い。

この明細書で使用する「酸素を含有するガス」という用語は空気、酸素含有量の多い空気すなわち酸素含有量が 21 重量% より多い空気、低圧純粋な酸素すなわち濃度が 95 重量% よりも高い (残りは  $\text{N}_2$  と希ガス) 酸素を示すものである。酸素を含有するガスは常温から 985°C までの温

$\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  は還元ガスのために除去される。燃料用ガスのためには  $\text{CH}_4$  の含有量が最大にされる。

燃料の予熱は、本発明の方法で作られた過熱蒸気、飽和蒸気または不飽和蒸気との間接熱交換または直接接触によつて行うことができる。

反応領域の圧力と温度とほぼ同じ圧力と温度を有する高純度の流出ガスの連続流が、ガス発生器の新規方向出口から第 1 の熱交換領域の中へ入れられる。希望によつては、ガス発生器の出口と第 1 の熱交換領域との間に固体分離領域 (図示せず) を設けることができる。固体分離領域は自由流キャッチボットすなわち、スラグ・チャンバを備えることができる。このスラグ・チャンバは第 1 の熱交換器の前のライン内に挿入できる。このスラグ・チャンバにより高温の流出ガス流に含まれているどのような固体物質、すなわち、粒子状炭素灰分、スラグ、耐火物およびそれらの混合物の少なくとも一部またはガス発生器から流出するスラグ、灰、耐火物片は流出ガス流から分離でき、

ライン内での非常に低い圧力で回収される。採用できる典型的なスラッグ・ランバが米国特許第3528930号に開示されている。

ガス発生器または固体分離領域から出る冷却されていない流出ガス流の顕熱の一部が、第1の熱交換領域において回収される。この熱はこのプロセスの他の部分で発生された蒸気を、ガス発生器内の圧力よりも高い圧力の過熱蒸気に変換するために使用される。

第1、3図では、ライン39、42の中の過熱蒸気は熱交換器16において、ガス発生器からの流出ガス流と蒸気との間の熱交換によつて発生される。第2、4図では、ライン39の中の過熱蒸気は熱交換器55において、伝熱流体と蒸気との間の熱交換により発生される。伝熱流体は熱交換器16において、ガス発生器からの流出ガス流との熱交換により前もつて加熱されている。

第1図で、ガス発生器からの流出ガス流は、すぐ下流に設けられている第2の熱交換領域において発生された蒸気との非接触熱交換状態で通過す

る。定義により、「非」という用語は2種類のガス流が混合しないことを意味する。できれば、これら2つの流れは逆向きに流すとよい。しかし、それら2つの流れは同じ向きに流すこともできる。第1図には通常の管と外箱より成る熱交換器16が示されている。この熱交換器の外箱の中には蒸気が入れられて過熱蒸気が外箱から出てゆき、高温の流出ガスが管すなわち多層コイルの中へ送られる。この構造は逆にでき、高温の流出ガスを外箱の中に流すことができる。流体の温度と圧力に耐えることができるものであれば、どのような熱交換器でも使用できる。構成材料として耐熱金属と耐熱セラミックスを採用できる。

過熱蒸気へ変換される蒸気流は温度が150～375℃で、圧力が1～250 絶対気圧の状態第1の熱交換器に入り、温度が約400～600℃で、圧力が約4～260 絶対気圧の状態の過熱蒸気となつて第1の熱交換器から出る。過熱蒸気はガス発生器の反応領域における圧力よりも高い圧力で発生できる。そのためこの過熱蒸気を機

械エネルギーや電気エネルギーを発生するためのタービンに用いた時に、効率が高くなる。反応領域内の温度・圧力とほぼ同じ温度・圧力を有する流出ガス流は約815～1930℃の温度、および約1～250 絶対気圧（たとえば3.5～250 絶対気圧）の圧力で第1の熱交換器に入る。

部分的に冷却された流出ガス流は、約315～1430℃の温度および約3.5～250 絶対気圧の圧力となつて、第1の熱交換領域から出て第2の熱交換領域すなわちガス冷却器23に入り、ボイラー供給用水と非接触熱交換をしてその熱交換領域を通過するが、この第2の熱交換領域では流出ガス流の温度は大幅に低下するが、圧力はほとんど変化しない。

すなわち、第2の熱交換器を出る生の流出ガス流の温度は約160～370℃で、圧力はガス発生器の反応領域内の圧力からラインと、固体除去領域と、第1と第2の熱交換器とにおける通常の圧力低下、すなわち全体で約2 絶対気圧かそれ以下の圧力低下を差し引いた圧力である。生の流出

ガスはもともと次の成分を含む。 $H_2$  70～10、 $CO$  15～57、 $CO_2$  0～5、 $H_2O$  0～20、 $N_2$  0～75、 $Ar$  0～1.0、 $CH_4$  0～25、 $H_2S$  0～2.0、 $CO_2$  0～0.1。未反応の粒子状炭素は（原料中の炭素の重量を基にして）約0～20重量％である。第2の熱交換器から出た流出ガスを下流側のガス浄化および純化領域へ送つて、望ましくない成分を除去できる。

ボイラーの用水はおよそ室温から360℃の温度で第2の熱交換領域の中に入り、約150～375℃の温度、45～260 絶対気圧の不飽和または飽和した蒸気となつて出てくる。この蒸気はガス発生器の反応領域内の圧力よりも高い圧力で発生させることができることは有利である。第2の熱交換器23においては流出ガス流とボイラー用水とは逆向きに流されるが、同じ向きに流すこともできる。また、別の実施例では、蒸気流を管の中で発生させ、流出ガス流を外箱の中に流すことができる。

第2の熱交換領域で発生した蒸気のうち約0～100重量%が第1の熱交換器の中に入れられて、ガス発生器の中の圧力よりも高い圧力の過熱蒸気となる。蒸気の一部はプロセス内の他の部分で使用したり、外部で使用できる。このようにして作られた飽和または不飽和の過熱蒸気は熱を与えるために使用できる。たとえば、ガス発生器へ供給される原料の予熱に蒸気を使用できる。このようにして、本発明の方法で発生された蒸気の少くとも一部で、炭化水素系燃料をその燃料の分解温度以下で、約430℃の温度まで予熱できる。この蒸気はガス発生器の中で温度モデレータとして使用することもできる。

本発明の方法で発生された過熱蒸気の少くとも一部を部分酸化ガス発生器の中へ入れ、そこで反応させて流出ガス流中の水素の量に寄与させることができる。更に、この方法の熱効率を高くすることができる。蒸気と燃料を混合した時に起る凝結の問題は過熱蒸気を用いて避けることができる。ほぼ純粋の酸素(95モル%かそれ以上)を製造

するために空気分離器から空気を圧縮するため、過熱蒸気の一部をターボコンプレッサの動作流体として使用できる。純酸素の少くとも一部をガス発生器へ酸化剤として供給できる。過熱蒸気はタービン発電機の作動流体として使用することもできる。非常に高い温度レベルの過熱蒸気から出発して、熱を電気へ変換すると変換効率が高くなる。

第1と第2の熱交換器16と23が互いに連結されている。このような構成の利点は設計が簡単となり、各熱交換器の寸法が小さくなり、そのため装置のコストが低減されることである。従来の設計の熱交換ユニットを組立てることができる。補修のためにユニットの1つを交換せねばならないとしても、装置の休止時間を短縮できる。別の実施例では、第1と第2の熱交換領域を共通の外箱の中に納めることができる。

本発明の方法を実施する装置の別の実施例を図2図に示す。ガス発生器または自由に流れる固体やスラグを分離する領域から流出する温度と圧力

が反応領域の中の温度と圧力にほぼ等しい高温のガス流が第1の熱交換器16の中に入る。この流出ガス流は比較的低温の伝熱流体と非接触状態で熱交換して、その伝熱流体の温度を約985～1540℃まで上昇させる。それと同時に、流出ガス流は約315～1430℃まで冷却され、約2.7～255絶対気圧の圧力となつて第1の熱交換領域から出て、第2の熱交換器すなわちガス冷却器23へ直接入る。ガス冷却器23では、流出ガス流はボイラー用水と非接触で熱交換する。ボイラー用水は約室温～360℃の温度でガス冷却器23の中へ入り、約150～375℃および約4.5～260絶対気圧の飽和または不飽和蒸気としてそこから出てゆく。有利なことに、この蒸気はガス発生器の反応領域の圧力よりも高い圧力で発生できる。流出ガス流は約160～370℃およびガス発生器の反応領域内の圧力からラインと容器における通常の圧力降下を差し引いた圧力で、ガス冷却器23から出る。

熱交換器16、23で熱交換が行われている間

に、第3の熱交換器55における第2の熱交換器23からの連続蒸気流と第1の熱交換器16からの伝熱流体流との間の非接触熱交換により、約400～600℃および約4.5～260絶対気圧の過熱蒸気が発生される。この過熱蒸気はガス発生器の反応領域内の圧力よりも高い圧力で発生できる。伝熱流体は熱交換器16から約985～1540℃で熱交換器55に入り、約455～1205℃の温度で熱交換器55から出る。伝熱流体の圧力は熱交換器55の出入りの前後でほとんど変化しない。熱交換器55から出た伝熱流体は第1の熱交換器16の中へ再循環させられ、そこでガス発生器からの流出ガス流と非接触熱交換する。この装置により、ガス発生器からの流出ガス流に含まれている酸素を用いて、比較的惰性な環境の中で過熱蒸気を発生できる。

生の流出ガス流の一部を伝熱流体として用いることができる。あるいは、生の流出ガス流の少くとも一部を、通常の装置で望ましくない成分を除去することにより、浄化および純化できる。この

生成ガスの少くとも一部を液体として使用できる。たとえば、次の成分(モル%)を含む $H_2 + CO$ の混合物を製造できる。 $H_2$  10~48、 $CO$  15~48、残部 $N_2 + Ar$ 。更に、伝熱流体として使用するため、ほぼ純粋な水98モル%かそれ以上の水を、水性ガス反応を含む周知のガス浄化および純化の技術により、流出ガス流から製造できる。

熱交換器16と55の間を循環せられる伝熱流体は気体状または液体状のいずれにもすることができ、 $H_2O$ 、ヘリウム、窒素、アルゴン、水素または $H_2 + CO$ のいずれをも用いることができる。あるいは、温度と圧力の動作条件と伝熱流体の相とに応じて、伝熱流体を圧縮したり、ポンプで送ることができるように、伝熱流体として気体状または液体状のナトリウム、カリウム、水銀または硫黄を用いることができる。この場合には、これらの伝熱流体は凝固温度以下に冷却することは避けなければならない。

別の実施例では、伝熱流体は熱交換の間に状態

を変えることができる。たとえば、熱交換器16においては、液相の伝熱流体を気相に変えることができる。次に熱交換器55では、伝熱流体は液相にされて、ポンプにより熱交換器16へ送られる。

外箱と管より成る従来の熱交換器を使用できる。前記したように、熱交換器の中を過される2種類の流体の流れる向きを同一にしたり、逆にしたりすることができる。ラインとガス発生器1と、熱交換器16、23、55を適当に絶縁することにより、それらの各部の間の温度降下を、たとえば5℃というように、非常に小さくできる。構成材料として耐熱金属や耐火材料を使用できる。

第3図には複数の管とコイルで構成される第1の熱交換器16Aが示されている。外箱の内または外にヘッダを置くことができる。管とヘッダの接合には開口部が設けられ、その開口部を通じて、外箱を通る蒸気の少くとも一部、たとえば約1~50モル%、更に好ましくは3~25モル%を管の中へ入れ、それと同時に残りの蒸気を外箱の中

で過熱する。管またはヘッダの中では蒸気は、ガス発生器から僅かに低い圧力すなわち約0.35~3.5気圧かそれ以下の圧力で管の中に直接送られてくる流出ガス流に混合される。しかし、この混合の前には、比較的低い混合蒸気は、約815~1930℃の温度で管の中を流れる流出ガス流と管の内面との間に、連続して流れる保護さすなわち保護カーテンを形成する。同様にして、通常は高温の流出ガス流が接触するヘッダの表面を、連続して流れる蒸気の保護さすなわち保護カーテンで覆うことができる。このようにすることにより、管とヘッダとの表面を冷却するとともに、腐食性ガスから保護でき、更に灰、スラグおよびすすなどの付着を防ぐことができる。

あるいは、高温の流出ガス流が外箱の中を通り、蒸気が管の中を通るように熱交換器16Aを構成できる。この場合にも蒸気の少くとも一部、たとえば1~50<sup>容量</sup>モル%、できれば3~25容量モル%を管から外箱の中へ送り込むことができる。更に、この蒸気は管およびヘッダの外表面と流出ガス流との間

に保護さすを構成する。管の中を通る残りの蒸気は過熱される。

下流近くにおいては流出ガス流の温度はそれに含まれている $H_2O$ による腐食が起る温度よりも低くなるから、その部分の管およびヘッダには蒸気を分流させるための穴を全く設けないか、穴の数を減少させる。同様な理由から、高品質の材料は管の上流側端部で必要とするだけである。

管とヘッダに設けられる穴の直径は約0.025~1.6mmと小さくできる。これらの穴は管の周囲に設けられ、その数は管の全周に保護さすやが形成されるように定められる。管の膨張を容易にし、蒸気の放出を行えるようにするために、2種類の金属をすべり接合させることができる。たとえば、すべりジョイントのおす形端部の長手方向に随てられた隆起により、ジョイントが組立てられた時に設計量の洩れが生ずるように制御される間隙が得られる。構成材料として、金属とセラミックスを含む耐熱性の多孔質材料を使用できる。

過熱蒸気へ変えられる蒸気流は、約150~



375℃との温度および約60絶対気圧の圧力で第1の熱交換器へ入る。過熱された蒸気は、約400～600℃の温度および約4～260絶対気圧の圧力で第1の熱交換器から出る。過熱蒸気は、ガス発生器の反応領域の中の圧力よりも高い。したがって、蒸気は圧縮されることなしに熱交換器の壁に設けられている穴を通過して流れる。

流出ガス流が第1の熱交換器の中を流れている間に、その水分含有量が1～50モル%の範囲、たとえば約3～25モル%だけ増加する。第1の熱交換器を出る流出ガス流がプロセスの下流側で水性ガス反応を受ける場合には、混合ガスのモル比 $H_2O/CO$ を0.5～8にするために、第1の熱交換領域において流出ガス流に十分な量の蒸気を混合させることが望ましい。

第1の熱交換領域において過熱する蒸気を発生させるために、第1の熱交換器から出る温度がたとえば約315～1430℃、圧力が約3～250絶対気圧の一部冷却された流出ガス流は経路そのまゝ第2の熱交換領域に入り、そこでボイラー用

出る。

この流出ガス流はそれに含まれている炭素粒子や灰のような固相分を除去され、かつ希望によっては $CO_2$ 、 $H_2S$ 、 $CO_2S$ のような酸性ガスを除去されて純化される。浄化および純化された流出ガスの少くとも一部、たとえば1～50容重%、できれば3～25容重%が第3の熱交換器から出る冷却された伝熱流体に混合されて、第1の熱交換器で流出ガス流に混合される浄化された流出ガス流を形成する。次に、約90～1315℃の範囲のうちたとえば315～760℃の混合ガス伝熱ガスとして第1の熱交換器16を通される。

第2の熱交換器における条件や、ボイラー用水と発生された蒸気との圧力と温度は、一般に本発明の他の実施例におけるのと同じ範囲に含まれる。

熱交換器16Aと23で熱交換が行われると、温度が約400～600℃、圧力が約4.5～260絶対気圧の連続過熱蒸気流が、第2の熱交換器23からの連続蒸気流と第1の熱交換器16Aからの伝熱流体との間の非接触熱交換により第3の

水と非接触熱交換する。

この実施例における第2の熱交換領域内の温度と圧力の条件は、他の実施例における温度および圧力とほぼ同じである。

本発明の更に別の実施例を第4図に示す。ガス発生器または自由に流れる固体やスラグを除去する領域からの高温の流出ガス流が、第3図に示す熱交換器に類似する熱交換器の中へ入る。しかし、蒸気の代りに伝熱ガスの少くとも一部を高温の流出ガス流に混合させる。これにより、連続的に流れる比較的低温の保護さやが管およびヘッダの表面と、ガス発生器からの熱交換器16Aを流れる流出ガス流との間に形成される。伝熱ガスの混合されない部分は第1の熱交換器16Aで約700～1540℃まで加熱されてから第3の熱交換器55へ入れられ、そこで蒸気と直接に熱交換して過熱蒸気を発生する。

それと同時に、第1の熱交換器16Aを通る流出ガス流が冷却されて、315～1430℃および約3～250気圧となつて熱交換器16Aから

熱交換器55において発生される。有利なことに、過熱蒸気はガス発生器の反応領域における圧力よりも高い圧力で発生される。伝熱流体は第2の熱交換器16Aからたとえば約425～1540℃の範囲、できれば425～985℃の温度で熱交換器55に入り、たとえば約250～1370℃の範囲、できれば310～815℃の温度で熱交換器55から出て、圧力が約35～370℃で、圧力が生の流出ガス流の圧力よりも高い流出生成ガス流の再循環構成部分に混合されてから、第1の熱交換器16Aの中に入れられてガス発生器から送られてきた放出ガス流と非接触熱交換される。

次に第1～4図を再び参照して本発明の方法を詳しく説明する。全ての管と構成部品は熱損失を少なくするためになるべく断熱される。

まず第1図を参照して、耐火材料を内張りされた自由流無触媒部分酸化ガス発生器1は上部のフランジ付入口3と、下流側のフランジ付出口4と、密閉状態の反応領域5とを有する。ガス発生器1の中心軸に一致する中心通路7を有する塊状燃焼

器6が入口3にとりつける。中心通路7は入口8を有し、燃焼器6の下流部には円錐形のノズル9が設けられる。燃焼器6には同軸状の環状通路10も設けられる。この通路10は入口11と円錐形の放出通路12とを有する。他の構造の燃焼器を用いることもできる。

出口4には通常の高強度熱交換器16のフランジ付入口15が連結される。熱交換器16は内管すなわち多重コイル17と、外箱20と、下流側のフランジ付出口21とを有する。ガス発生器1の出口4と熱交換器16の入口15との間に、自由に流れる固体やスラッジの分離器(図示せず)を場合によつて挿入できる。この分離器はガス流の圧力をほとんど、あるいは全く低下させない。熱交換器16の出口21にはガス冷却器23の上流側フランジ付入口22に連結される。このガス冷却器23は内管24と、外箱25と、下流側のフランジ付出口26とを有する通常のものである。

液体状または気体状の燃料、またはポンプで送ることができるスラリー状の固体燃料の連続した

流れが、管30を介して第1図の装置の中へ入れられ、管31を通じて供給されている過熱蒸気流や、管53を通じて供給される飽和蒸気流に希望により混合される。この混合は混合器(図示せず)において行われる。この混合流は管33と、入口11と、通路10と、放出通路12とを通つてガス発生器1の反応領域5へ送られる。

それと同時に、自由酸素を含むガスの連続流が管34から燃焼器6の中心通路7とノズル9を通つてガス発生器1の反応器5の中に入れられ、そこで燃料と蒸気に混合される。

ガス発生器1から出口4を通つて出る流出ガスの連続流は熱交換器16へ送られ、そこでガス冷却器23により発生されて、流出ガス流とは反対の向きに流れる蒸気流に混合される。たとえば、熱交換器6の外箱20の中を上昇する蒸気は過熱蒸気となつて出口38、管39、弁41、管31を通つて管33へ送られ、そこで管30を通じて送られてきた炭化水素系の燃料に混合される。希望によつては、過熱蒸気流は熱交換器(過熱器と

も呼ばれる)16から管42と、弁43と、管44を通つて蒸気タービンへ送ることもできる。

部分的に冷却された流出ガス流は過熱器16から出口21を通つて出て、燃焼ボイラー23へ入口22から入る。ガス冷却器23の中では、流出ガス流は逆の向きに流れるボイラー用水と非接触状態で熱交換する。ボイラー用水は流出ガス流の強りの顕熱の少くとも一部を吸収して蒸気となる。管45内のボイラー用水は熱交換器23の中へ入口46から入る。このボイラー用水は外箱25の中を上昇し、蒸気となつて出口47から管48の中へ出てゆく。この蒸気は入口49から過熱器16に入り、そこで過熱蒸気にされる。他の用途に使用するために、蒸気の一部をガス冷却器23から出口50を通つて管51、弁52、管53を介して取出すこともできる。

冷却された流出ガス流は底の出口26と管54を通つてガス冷却器23から出て、通常のガス浄化および純化領域へ送ることができる。

次に第2図を参照する。この図に示されてい

る装置は、底部のフランジ付入口56と、上部のフランジ付出口57と、内管すなわちコイル58と、外箱59と、側面出口60とを含む第3の熱交換器55とを除いて、第1図に示す装置に類似する。管61からは、たとえば、ポンプ、圧縮機またはブローヤのような循環器62が気体状または液体状の伝熱流体を管63と、入口64とを通つて熱交換器16の外箱20に入り、そこから出口65と、管66とを通つて熱交換器(過熱器とも呼ばれる)55の入口67に入る。それから、高温の伝熱流体が外箱59の中を下降し、底の出口60から出て熱交換器16へ再循環させられる。

第2図の装置は第1図の装置とほぼ同様の動作をする。主な違いは、熱交換器16と55の間を循環させられる伝熱流体を用いていることである。熱交換器16では、伝熱流体流がガス発生器1からの流出ガス流の顕熱の一部を吸収して加熱される。前記したように、熱交換器16の中の伝熱流体は外箱20の中を上昇して、管17の中を下向きに流れる放出ガス流と非接触熱交換する。次に、

熱交換器55では、外箱56を介して下降する伝熱流体により与えられる顕熱は連続蒸気流を過熱蒸気へ変えるのに十分である。この蒸気は廃熱ボイラーで発生されたものである。ガス冷却器23で発生された蒸気の少くとも一部は出口47と、管48とフランジ付入口56とを通つて過熱器55の中へ入れられる。管39からの過熱蒸気または管53からの蒸気は、温度モデレータおよび燃料の輸送媒体として、ガス発生器1の中に入れることもできる。なるべく、流出ガス流は直列接続されている熱交換器16、23の管を通すようにする。

第3図に示す装置では、ガス発生器1と、過熱器およびガス冷却器23の構成は第1図に示す装置の構成と全体として同じであるが、熱交換器16Aは多少異なる構造で、内管すなわち多重コイル17と、外箱20と、下流ヘッダ19と、フランジ付出口21を有し、内管17はヘッダ18と19に連続される。

ガス発生器1の出口4から出た流出ガスの連続

こともできる。

前記蒸気を含む少し冷却された流出ガス流は出口21を通つて過熱器16Aから出て、廃熱ボイラー23の入口22の中に入る。ガス冷却器23の中を下降した混合ガス流はガス冷却器23の中を上昇するボイラー用水と熱交換する。加熱されたボイラー用水は混合ガス中の残りの顕熱を吸収して蒸気となる。すなわち、ボイラー用水は管45を通つて熱交換器23の入口46に入る。このボイラー用水は外箱25の中を上昇して蒸気となり、出口47から管48を通つて出てゆく。この蒸気の一部は他の目的に使用するために、出口50から管51と弁52および管53を通つて取出すこともできる。

冷却された混合気体はガス冷却器23から底の出口を通つて管54の中に入り、ガス浄化および純化領域へ送られる。浄化および純化された生成ガスは組成に応じて合成ガス、還元ガス、燃料ガスとして使用できる。たとえば、浄化された生成ガスをガスタービンの燃焼器へ送ることができる。

流は熱交換器16Aに送られ、ガス冷却器23で発生された蒸気と熱交換する。別の蒸気源からの蒸気源を管27、28、29、32、49から供給できる。熱交換器16Aの外箱20を上昇する蒸気の一部が、管17と上流側ヘッダ18との壁の穴33を通つて取り出され、ガス発生器1からの高温の流出ガス流に混合される。残りの蒸気は過熱蒸気に変えられてから、出口38と、管79、39と、弁41と、管31を通つて管35に与えられ、そこで炭化水素系の燃料と混合される。過熱蒸気流は過熱器16Aから管42と、弁43と、管44とを通つて蒸気タービン70へ供給することもできる。そこでタービンを回してから管71を通つて出てくる。タービン70は空気圧縮機72と発電機73とを駆動する。圧縮機72へは管74を通つて空気が供給され、管75から出てゆく。空気分離領域76では、圧縮空気は窒素(管77)と酸素(管78)とに分離される。過熱蒸気は過熱器16Aから出口38と、管79、80と、弁81と管82とを通つて取出す

燃焼器で燃焼された燃焼ガスは膨張タービンへ送られてタービンを回転させる。このタービンはターボ圧縮機やタービン発電機を駆動する。ターボ圧縮機はこの装置で使用する空気を圧縮するために使用できる。

次に第4図を参照する。この図に示されている装置はガスの浄化および純化領域91を有することを除き、第2図に示されている装置に類似する。

管115の中の流出ガス流の再循環される部分は、ガス圧縮機によつてガス発生器1から出る生の流出ガス流よりも高い圧力まで圧縮される。圧縮された温度の低い再循環ガスは管68において、過熱器55から下側出口60と管61を通つて出てきた伝熱ガスに混合される。ガス循環器62により、伝熱ガスは管63と、入口64と、熱交換器16Aの下流側ヘッダ13とを通つて送られる。熱交換器16Aでは伝熱ガスは複数の管17の中を上昇して、ヘッダ14と出口15を通つて出てゆく。熱交換器16Aの中を動いている間に、伝熱流体の一部が管とヘッダとの壁にあげられてい

る小穴から流れ出る。流れ出たガスは流出ガス流に混合され、少し冷却されたガス流が出口21を通つて出てゆく。加熱された伝熱ガスは出口65から管66と、熱交換器55の入口67に入り、そこから外箱59の中を下降し、出口60から出て熱交換器16Aの中を循環させられる。

伝熱ガスは熱交換器16Aの管17の中で加熱される。そうすると、熱交換器55の中では、外箱59の中を連続して下降する伝熱ガス流により与えられる顕熱の値は、管58の中を上昇する蒸気流を加熱して過熱蒸気を発生させるのに十分である。

過熱蒸気は管39を通つて出され、その一部は管40と、弁41と、管105、31を通つて管35に入れられ、そこで管30からの燃料に混合される。この混合ガスは燃焼器6を介してガス発生器1の中へ入れられる。残りの過熱蒸気は管106と、弁107と、管108とを通つて外部に取り出すことができる。あるいは、過熱蒸気の一部を蒸気タービン70の作動流体として使用する

こともできる。

管48の中における飽和または不飽和の蒸気はガス冷却器23で発生される。装置の他の部分からの付加的な蒸気は管95と、弁96と、管97とを介して入れることができる。ガス冷却器23から出る流出ガス流の少くとも一部すなわち1〜100容積%を、ガス浄化および純化領域91の中へ入れることができる。希望によつては、ガス流の一部を管124、弁125、管126により浄化および純化領域をバイパスさせることができる。浄化および純化された生成ガスは領域91の中に発生され、その少くとも一部が構成ガスとして圧縮機69へ戻される。残りの生成ガスはたとえばガスタービンの燃焼器における燃料ガスとして使用できる。このガスタービンは圧縮機や発電機の運転に使用される。過熱器55のための蒸気の少くとも一部は、ボイラー用水を管45、46と熱交換器23の外箱25の中を通して、管24の中を下降する流出ガス流と蒸気との混合ガスに残っている顕熱の少くとも一部を吸収させること

により、熱交換器23により発生させることができる。この蒸気の少くとも一部が出口47、管98、48、入口56とを通つて過熱器55に入れられる。管39からの過熱蒸気と管53からの蒸気は、温度モデレータとして、および炭化水素系燃料の輸送媒体としてガス発生器1の中へ入れることができる。あるいは、ガス発生器1からの流出ガス流を、直列に連結されている熱交換器16、23の管を通すことができる。この場合には、管63の中の伝熱ガスが熱交換器16Aの外箱の中を通る。伝熱流体の一部は管とヘッドとの既にあけられている穴から管の中に入り、その中を下降している流出ガス流に混合される。しかし、初めに伝熱ガスの保護さやが管とヘッドとの内面に形成される。上流側ヘッドのみに流れ穴を設けることもできる。

冷却されて管54から出た流出ガス流は管117、弁118、管119を通つて浄化および純化領域91へ送られる。このようにして浄化および純化されたガスは管120、121、弁122、管

123を通つて出てくる。管123の中の生成ガスが燃料ガスの場合には、その一部がガス炉の中で燃焼されて熱を発生する。あるいは、燃料ガスの一部をガスタービンの燃焼器へ送ることができる。燃焼ガスは膨張タービンへ送られてそのタービンを駆動する。生成ガスは合成ガス、基元ガスまたは純酸素で構成されることもある。管54の中の流出ガス流と流れガスとの混合ガスの少くとも一部を、管124、弁125および管126を通じて浄化および純化領域へバイパスさせることができる。

管120の中の生成ガスの一部は、管17とヘッド13、14にあけられている穴を通じて流れ出る伝熱ガスの交替ガスとして用いられる。この交替ガスは管61の中の伝熱ガスよりも低温で、管130、弁131、管115を通つて圧縮機69へ送られ、それにより熱交換器16Aの外箱20の中の流出ガス流の圧力よりも高い圧力で圧縮される。前記したように、圧縮された交替ガスは管61からの伝熱ガスに混合され、得られた混合ガ

スは熱交換器16Aと5のループを循環させられる。

下記の例は本発明の方法の実施例を示すものである。この方法は連続して行われ、実施中の数値は全ての物質流についての1時間当りの値である。容量は0℃、1気圧の時の値を示し、圧力は絶対圧力である。

#### 実施例 1

この実施例で表されているのは第1図に示されてゐるものである。炭化水素系の燃料(後述する)を純度が約99.9%容量分の酸素で部分酸化することにより、自由流無触媒ガス発生器において89896 m<sup>3</sup>の生の合成ガスが連続して発生される。上記燃料は、生の合成ガス生成物を後で浄化することにより回収された4703 kgの炭素粒子と、還元された原油26014 kgとを含み、ポンプで送ることができるスラリーである。上記原油は次のような最終組成である(重量%)。C 85.87、H 11.10、S 2.06、N 0.78、O 0.16、灰分0.04。更に、還元された原

油のAPI重量が12.5(比重0.983)、発熱量10185 cal/g、粘度は50℃においてセイボルト・セコンド・フューエル(Saybolt Second Furol)(1170センチストークス)である。次に、この方法で発生された、圧力が約40.8気圧、温度が399℃の過熱蒸気約13007 kgを前記還元された原油に混合させて、温度が約295℃の混合ガスを作る。この混合ガスを環状燃焼器の環状通路の中へ連続して入れ、そこからガス発生器の反応領域の中に放出させる。約260℃の酸素約19937 m<sup>3</sup>を前記燃焼器の中心通路に連続して入れ、過熱蒸気と原油との混合ガスに混合させる。

ガス発生器の自由流反応領域の中で部分酸化と関連する反応が起きて、1305℃および28.2気圧の生の合成ガスの連続流出流を製造する。ガス発生器からの生の高温合成ガスの流出流が別々の熱交換器または過熱器を通り、そこで、この方法の後で発生される飽和蒸気流の連続流との熱交換により、1125℃まで冷却される。65738

kgの飽和蒸気が253℃、41.5気圧で過熱器に入る。そして、400℃、40.8気圧の過熱蒸気65738 kgが過熱器から出る。前記したように、この過熱蒸気の一部を、なるべく原油と混合して、ガス発生器の中へ入れる。過熱蒸気の一部は、たとえば、ガス発生器へ送られる自由酸素発生用の空気分離装置のターボ圧縮機の作動流体として用いられる。

次に、過熱器を出る少し冷却された生の合成ガス流を別のガス冷却器の管の中に通して、ガス冷却器の外相を連続して流れる65738 kgのボイラー用水と熱交換させることにより、約270℃まで冷却させる。これによつて、約253℃、約41.5気圧の前記副生飽和蒸気が約65738 kg製造される。前記したように、この飽和蒸気の少くとも一部を過熱器へ入れて過熱蒸気にする。残りの飽和蒸気は、たとえば自由酸素含有ガスの予熱などの用途に使用する。

ボイラー用水と熱交換した後でガス冷却器から出る生の合成ガスの連続流出流の圧力は、ガス発

生器の反応領域内の圧力から管と熱交換器における通常の圧力降下を差し引いた値にはほぼ等しい。この圧力降下は約1.35気圧以下にできる。ガス冷却器から出る生の合成ガス流の組成は次の通りである。H<sub>2</sub> 41.55%、CO 41.59%、CO<sub>2</sub> 4.61%、H<sub>2</sub>O 11.46%、H<sub>2</sub>S 0.40%、COS 0.02%、CH<sub>4</sub> 0.13%、N<sub>2</sub> 0.21%、Ar 0.03%。生の合成ガスの流出流の中には約474.5 kgの未変換の粒子状炭素が含まれている。下流側のガス浄化および純化領域で、粒子状炭素やその他の気体不純物を生の合成ガスから除去できる。前記過熱ガスの一部を合成ガス流に混合してから水性ガス反応により、ガス流中の一酸化炭素を水素と二酸化炭素とに変えることもできる。このCO<sub>2</sub>は後で除去して水素を含むガス流を製造できる。

#### 実施例 2

この実施例2は第2図に示されている装置に対応するものである。

この実施例で自由流無触媒ガス発生器に供給さ

れる物質の種類と量は、実施例1における供給物質のそれとほぼ同じである。同様に、生の合成ガスの組成と量および製造される飽和蒸気と過熱蒸気との量は実施例1、2においてほぼ同じである。更に、ガス発生器と関連する熱交換器における動作温度と動作圧力および関連する物質流と生成物との温度と圧力も2つの実施例ではほぼ同じである。

実施例2で、9361号の水素が熱交換器16と過熱器55との間を伝熱流体として連続して循環させられる。

ガス発生器からの1305で、28.2気圧の生の合成ガス流が、熱交換器16における伝熱流体との熱交換により1124でまで冷却される。その伝熱流体は熱交換器16に455で入り、805でとなつてそこから出てゆく。それから、生の合成ガスの連続流はガス冷却器23におけるボイラー用水との熱交換で271でまで冷却される。ガス冷却器23の中で発生された252での飽和蒸気を過熱器55へ送り、そこで805でそれに入ってくる伝熱流体との非接触熱交換して

400で、40.8気圧の過熱蒸気の連続流となる。伝熱流体は455でとなつて過熱器55から出てゆく。

### 実施例 3

実施例3は第3図に示す装置に対応するものである。

ガス発生器へ与えられる物質の種類と量は、実施例1におけるそれとほぼ同じである。同様に、生の合成ガスの組成と量も実施例1のそれとほぼ同じである。ガス発生器からの高温の生の合成ガスの流出流は、外箱と管とより成る熱交換器(過熱器)16Aの管の中を通り、そこでこの方法の後の段階で発生される飽和蒸気の連続流との熱交換により1125でまで冷却される。253でおよび41.5気圧の飽和蒸気が65738号過熱器の外箱の中に入る。この飽和蒸気のうちの約90重量%が、400でおよび40.8気圧の過熱蒸気として熱交換器から出る。実施例1で説明したように、この過熱蒸気の一部を、なるべく原油との混合物として、ガス発生器の中へ入れる。希望に

よつては、過熱蒸気の一部を前記したようにターボ圧縮機へ作動流体として供給することもできる。飽和蒸気の残り、すなわち、過熱器の中に入れた約65738号の飽和蒸気は、管と上流側ヘンダとの間に設けられている小さな穴から洩れ出て、その中を通る高温で生の合成ガスに混合する。そうすると蒸気のさやが管の内面を包んで、管が生合成ガスにより腐食されることを防ぐ。更に、管の内面には炭素や灰分も付着しない。

過熱器の内部で洩れた蒸気と混合され、過熱器から出る少し冷却された生の合成ガス流を、通常のガス冷却器へ送つて、その外箱へ供給される65738号のボイラー用水との熱交換により約271でまで冷却させる。これにより約253でおよび約41.5気圧の飽和蒸気が約65738号だけ副生物として製造される。この蒸気は過熱器16Aへ送つて過熱蒸気にする。

ボイラー用水と熱交換した後でガス冷却器から出る生の合成ガスの連続流出流の圧力は、ガス発生器の反応領域内の圧力から、管と熱交換器とに

おける通常の圧力降下分を差し引いた値にほぼ等しい。この圧力降下は約1.35気圧以下にできる。ガス冷却器から出る生の合成ガス流の組成は次の通りである。(単位は乾燥状態でのモル%)、 $H_2$ : 46.95、 $CO$ : 46.99、 $CO_2$ : 5.19、 $H_2S$ : 0.45、 $COS$ : 0.02、 $CH_4$ : 0.14、 $N_2$ : 0.23、 $A$ : 0.03。生の合成ガスの流出流には約4745号の未変換の粒子状炭素が含まれている。これらの炭素やその他のガス状不純物は下流側のガス浄化および酸化領域で、生の合成ガスから除去できる。希望によつては、過熱蒸気の一部を合成ガス流に混合してから、水性ガス反応によりガス流中の一酸化炭素を水素と二酸化炭素へ変えることができる。次に $CO_2$ を除去して水素を含むガス流を製造できる。

### 実施例 4

実施例4は第4図に示されている装置に対応するものである。

この実施例において、自由流無触媒ガス発生器に供給される物質の種類と量は、実施例1で説明

したそれとはほぼ同じである。更に、生の合成ガスの組成と量、および発生される飽和蒸気と過熱蒸気との量も実施例1におけるそれらとはほぼ同じである。更に、ガス発生器と関連する熱交換器内の動作温度と動作圧力および関連する材料の流れと生成物とに対する温度と圧力も実施例1におけるそれらとはほぼ同じである。

実施例4で、この方法の状態で発生される9361kgの水素を、熱交換器16Aと過熱器55との間で伝熱流体として連続的に循環させる。

ガス発生器からの1305℃および28.2気圧の生の合成ガスの連続流出流を、熱交換器16Aの中へ455℃の温度で入った前記伝熱流体と熱交換させて1125℃まで冷却させる。その伝熱流体は熱交換器16Aを出る時は805℃まで加熱されている。熱交換器の中で渡らされた水素と混合された生の合成ガスの連続流の温度は、ガス冷却器23におけるボイラー用水との熱交換で低下せられる。ガス冷却器において発生された253℃の飽和蒸気の連続流を、交替水素と混合

されて過熱器55に805℃の温度で入る伝熱流体と過熱器55で非接触熱交換した結果、400℃、40.8気圧の過熱蒸気へ変えられる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1～4図は本発明の方法を実施する装置のそれぞれ異なる例を示す略図である。

1・・・ガス発生器、16、16A・・・熱交換器、17、24、58・・・管、20、25、59・・・外箱、23・・・ガス冷却器、55・・・過熱器。

特許出願人 テキサコ・ディベロップメント・コーポレーション

代理人 山 川 政 樹 (ほか1名)

Fig. 1

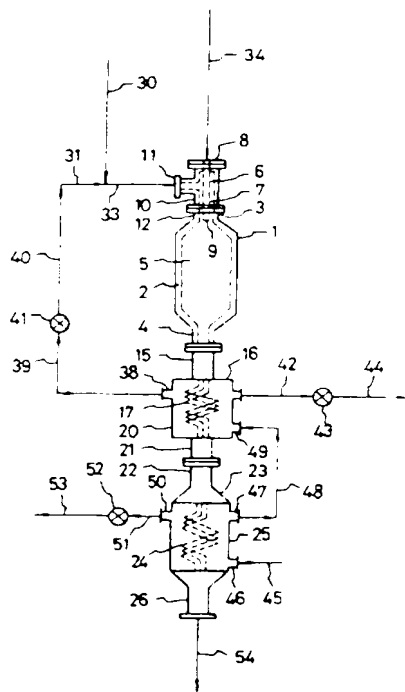


Fig. 2

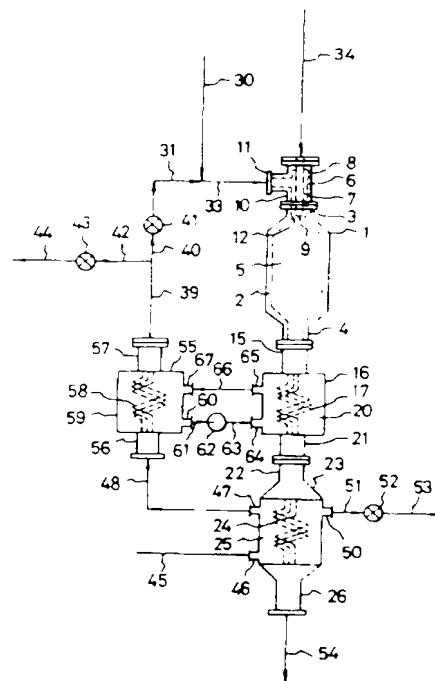


Fig. 3

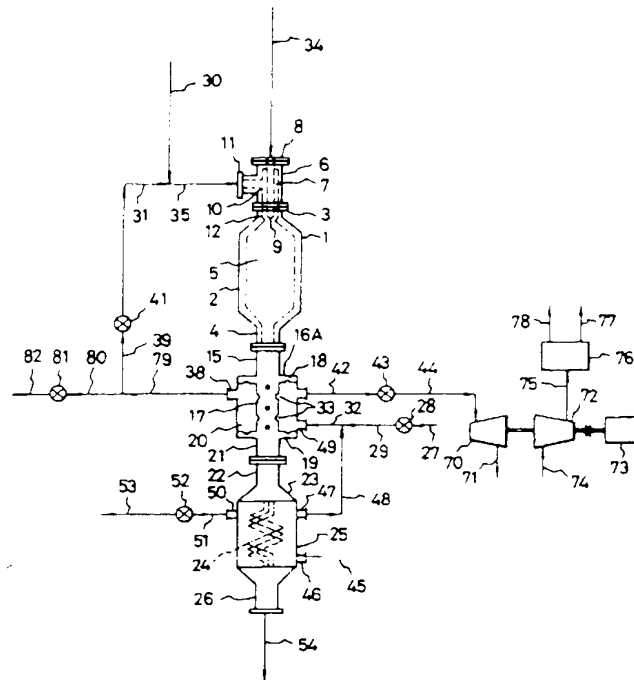


Fig. 4

